

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-103181

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)11月8日

(51) IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/06	M G C			
8/12	M G F			
C 0 9 D 123/30	P F A			
201/06	P D D			
C 1 0 M 143/04				

発明の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願昭62-141584
(22) 出願日 昭和62年(1987)6月8日
(65) 公開番号 特開昭63-305103
(43) 公開日 昭和63年(1988)12月13日

(71) 出願人 999999999
三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(72) 発明者 筒井 俊之
広島県大竹市御園1丁目3番6号
(72) 発明者 豊田 昭徳
山口県岩国市南岩国町2丁目103番21号
(72) 発明者 柏 典夫
山口県岩国市室の木1丁目2番9号
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

審査官 板橋 一隆

(54) 【発明の名称】 液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成される液状エチレン系ランダム共重合体のヒドロキシル化変性物であつて、

(i) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分が10ないし85モル%および α -オレフィン成分が15ないし90モル%の範囲にあること、

(ii) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の ^{13}C -NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく α β 及び β γ のシグナルが観測されないこと、

(iii) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のパーバプレツシャーオスモメーター (VP 0) で測定した数平均分子量 (\bar{M}_n) が200ないし10000の範囲にあること、および

(iv) ヒドロキシル基が該液状エチレン系ランダム共重合体の分子末端に位置するエチレンまたは α -オレフィンに由来する炭素原子に結合しており、ヒドロキシル基の含有割合が該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体100gあたり0.01ないし1モルの範囲にあること、

によつて特徴づけられる液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体。

【請求項2】 エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成される液状エチレン系ランダム共重合体のヒドロキシル化変性物であつて、

(i) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分が10ないし85モル%および α -オレフィン成分が15ないし90モル%の範囲にあること、

(ii) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム

共重合体の¹³C-NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく α β 及び β γ のシグナルが観測されないこと、

(iii) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のペーパープレツシャーオスモメーター (VP 0) で測定した数平均分子量 (\bar{M}_n) が200ないし10000の範囲にあること、および

(iv) ヒドロキシル基が該液状エチレン系ランダム共重合体の分子末端に位置するエチレンまたは α -オレフィンに由来する炭素原子に結合しており、ヒドロキシル基の含有割合が該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体100gあたり0.01ないし1モルの範囲にあること、

によつて特徴づけられる液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体からなる潤滑油用配合剤。

【請求項3】エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成される液状エチレン系ランダム共重合体のヒドロキシル化変性物であつて、

(i) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分が10ないし85モル%および α -オレフィン成分が15ないし90モル%の範囲にあること、

(ii) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の¹³C-NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく α β 及び β γ のシグナルが観測されないこと、

(iii) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のペーパープレツシャーオスモメーター (VP 0) で測定した数平均分子量 (\bar{M}_n) が200ないし10000の範囲にあること、および

(iv) ヒドロキシル基が該液状エチレン系ランダム共重合体の分子末端に位置するエチレンまたは α -オレフィンに由来する炭素原子に結合しており、ヒドロキシル基の含有割合が該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体100gあたり0.01ないし1モルの範囲にあること、

によつて特徴づけられる液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体からなる塗料用配合剤。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体およびその用途に関する。さらに詳細には、潤滑油配合剤、塗料用配合剤、樹脂用改質剤などの用途に優れた性能を発揮することのできる液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体およびその用途を提供するものである。

【従来技術】

ギヤ油、エンジン油、グリース、金属加工油、離型剤などの潤滑油にはその使用目的に応じてその性能を向上させるために種々の添加剤が配合されており、これらの添加剤の大部分を極性化合物である。これらの添加剤が初

期の目的を達成するためには、これらの潤滑油基油に対して溶解することが望ましいが、これらの添加剤の中には基油に対する親和性の低いものもあり、その場合は溶解することなく、基油中に単に分散している状態のもの多かつた。最近、潤滑油基油が従来の鉱油からオレフィン重合体油に代表される合成潤滑油への代替が進行しつつあるが、これらの合成潤滑油では上記の傾向が一層明瞭になつており、潤滑油の性能向上効果が十分に現われないことが多かつた。従つて、潤滑油用途の分野においては種々の潤滑油用添加剤の基油に対する溶解性を向上させることのできる相溶化剤が強く求められている。また、塗料の分野においても種々の目的に応じた添加剤が配合されている。たとえば、フィラー沈降防止剤、タレ防止剤、低温可撓性付与剤としては従来から超微粉シリカ、超微細沈降性炭酸カルシウム、ペントナイト、有機ペントナイト類などが用いられているが、使用目的によつてはいずれも十分な性能を発揮しているとは言い難い。従つて、塗料用途の分野においても上記性能に優れた塗料用配合剤が強く要望されている。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明者らは、従来の潤滑油用配合剤において上述の問題点のあることを認識し、さらに優れた性能を発揮することのできるこれらの配合例について鋭意検討した結果、特定の性状の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体が新規物質であり、該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体が上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明の目的は新規物質である液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、液状ヒドロキシル可変性エチレン系ランダム共重合体からなる潤滑油用配合剤および該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体からなる塗料用配合剤を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

本発明によれば、エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成される液状エチレン系ランダム共重合体のヒドロキシル化変性物であつて、

(i) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分が10ないし85モル%および α -オレフィン成分が15ないし90モル%の範囲にあること、

(ii) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の¹³C-NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく α β 及び β γ のシグナルが観測されないこと、

(iii) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のペーパープレツシャーオスモメーター (VP 0) で測定した数平均分子量 (\bar{M}_n) が200ないし10000の範囲にあること、および

(iv) ヒドロキシル基が該液状エチレン系ランダム共重合体の分子末端に位置するエチレンまたは α -オレフ

インに由来する炭素原子に結合しており、ヒドロキシル基の含有割合が該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体100gあたり0.01ないし1モルの範囲にあること、

によつて特徴づけられる液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体が物質発明として提供され、さらには該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体からなる潤滑油用配合剤および該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体からなる塗料用配合剤が用途発明として提供される。

本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体は、エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成される液状エチレン系ランダム共重合体のヒドロキシル化変性物であつて、該ヒドロキシル基は該液状エチレン系ランダム共重合体の分子末端に位置するエチレンまたは α -オレフィンに由来する炭素・炭素不飽和結合を形成した少なくとも1個の炭素原子に少なくとも1個のヒドロキシル基が結合したものであり、たとえばJIS K-2269に基づき測定した流動点が50℃以下であり、JIS K-2283に基づき測定した100℃における動粘度が 1×10^5 センチストークス以下のものである。

該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体を構成するエチレン成分の含有率は10ないし85モル%、好ましくは20ないし80モル%、とくに好ましくは30ないし70モル%および α -オレフィン成分の含有率が15ないし90モル%、好ましくは20ないし80モル%、とくに好ましくは30ないし70モル%の範囲にある。該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分の含有率が10モル%より少なくなり、 α -オレフィン成分の含有率が90モル%より多くなつても、また、該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分の含有率が85モル%より多くなりかつ α -オレフィン成分の含有率が15モル%より少なくなつても、潤滑油配合剤または塗料用配合剤としての性能が低下するようになる。

該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の ^{13}C -NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3個炭素原子間のメチレン連鎖に基づく α β 及び β γ のシグナルが観測されない。

また、該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のペーパープレツシャーオスモメーター (VPO) で測定した数平均分子量 (\bar{M}_n) は200ないし10000、好ましくは300ないし8000、とくに好ましくは500ないし5000の範囲にある。該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体数平均分子量が200よりも小さくなつても、また10000より大きくなつても潤滑油用配合剤または塗料用配合剤としての性能が低下するようになる。また、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.01ないし0.4dl/g、好ましくは0.02ないし0.35dl/g、

とくに好ましくは0.03ないし0.3dl/gの範囲である。

該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によつて測定した分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) は1.1ないし4.0、好ましくは1.2ないし3.0、とくに好ましくは1.3ないし2.5の範囲である。

該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のヒドロキシル基の含有割合は該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の100g中に0.01ないし1モル、好ましくは0.015ないし0.5モル、とくに好ましくは0.02ないし0.4モルの範囲である。該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の100g中のヒドロキシル基の含有割合が0.01モルよりも少なくなると、潤滑油用配合剤または塗料用配合剤としての性能が低下するようになる。また、該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の100g中のヒドロキシル基の含有割合が1モルより多くなると、潤滑油用配合剤または塗料用配合剤としての性能が低下するようになる。

該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体を構成するエチレン系ランダム共重合体はエチレンと炭素原子が3ないし20の α -オレフィンから形成される液状エチレン系ランダム共重合体であり、そのエチレン成分 (a) は10ないし85モル%、好ましくは20ないし80モル%、とくに好ましくは30ないし70モル%の範囲であり、その α -オレフィン成分 (b) は15ないし90モル%、好ましくは20ないし80モル%、とくに好ましくは30ないし70モル%の範囲である。

該液状エチレン系ランダム共重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は通常は0.01ないし0.4dl/g、好ましくは0.03ないし0.3dl/gの範囲にあり、ペーパープレツシャーオスモメーター (VPO) によつて測定した数平均分子量は通常は200ないし10000、好ましくは300ないし8000、とくに好ましくは500ないし5000にあり、GPC法によつて測定した分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) は通常は4.0以下、好ましくは3.0以下、とくに2.5以下の範囲にある。

該液状エチレン系ランダム共重合体の沃素価は1ないし125、好ましくは2ないし85の範囲にある。該液状エチレン系ランダム共重合体は、その共重合体分子の片末端にエチレン単位あるいは α -オレフィン単位に基づく炭素・炭素不飽和結合を有しているか、または片末端にエチレン単位あるいは α -オレフィン単位に基づく炭素・炭素不飽和結合を有しているものと共重合体分子の片末端に炭素・炭素不飽和結合を有していないものの混合物である。

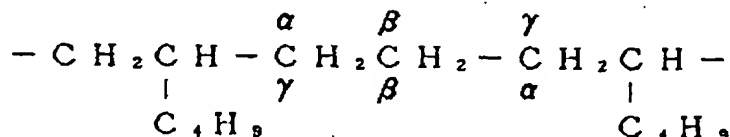
本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体をうるための変性反応に用いる場合には共重合体分子の片末端がすべて炭素・炭素不飽和結合であるものが好ましい。

該液状エチレン系ランダム共重合体の構成部分である炭

素原子数が3ないし20の α -オレフィン成分として具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを例示することができる。また、非共役ポリエン成分として、具体的には、1,4-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-

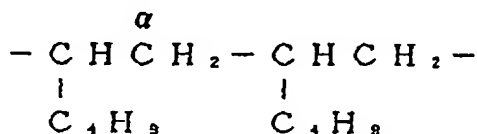
ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1,5-シクロオクタジエン、5,8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレンなどを例示することができる。

該液状エチレン系ランダム共重合体の ^{13}C -NMRスペクトル中には、共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されない。例えばエチレンと1-ヘキセンとの共重合体において、下記結合：



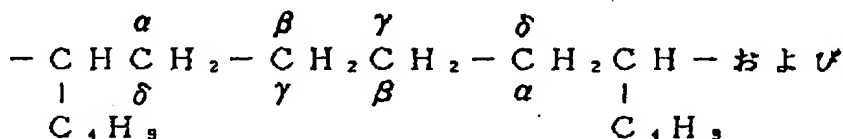
は、1-ヘキセンに由来する左側の3級炭素からみれば中央の3個のメチレン基は左側から α 、 β 、 γ の位置にあり、一方右側の3級炭素からみれば右側から α 、 β 、 γ の位置にある。それ故、上記結合単位中には、 $\alpha\gamma$ および $\beta\beta$ のシグナルを与えるメチレン基はあるが、 $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルを与えるメチレン基はない。

同様に1-ヘキセン同志が頭対尾で結合した下記結合：



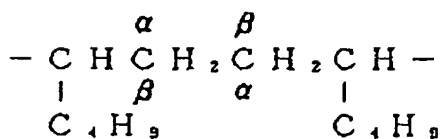
には、 α 、 α のシグナルを与えるメチレン基のみが存在し、 $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルを与えるメチレン基はない。

他方、下記結合



はそれぞれ $\beta\gamma$ のシグナルおよび $\alpha\beta$ のシグナルを与えるメチレン基を有する。

さらに、該液状エチレン系ランダム共重合体は、下記式 (I)



$$B \equiv \frac{P_{0E}}{2P_0 \cdot P_E}$$

..... (I)

[式中、 P_E は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 P_0 は α -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 P_{0E} は全dyad連鎖の α -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す。(ただし、該 (I) 式における各成分の含有モル分率は、末端成分を除き算出された値である)]

で表わされるB値が、下記式 (II)

$$1.03 \leq B \leq 2$$

..... (II)

を満足する範囲にある。

上記B値が大きいく程、ブロック的な連鎖が少なく、エチレン及び α -オレフィンの分布が一樣であり組成分布の狭い共重合体であることを示している。

該液状エチレン系ランダム共重合体は、好ましくは下記の如きB値を有している。

共重合体のエチレン含量が50モル%以下の場合：

$$1.0 + 0.3 \times P_E \leq B \leq 1 / (1 - P_E)$$

より好ましくは一般式

$$1.0 + 0.4 \times P_E \leq B \leq 1 / (1 - P_E),$$

とくに好ましくは一般式

$$1.0 + 0.5 \times P_E \leq B \leq 1 / (1 - P_E),$$

共重合体のエチレン含量が50モル%以上の場合：

$$1.3 - 0.3 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E,$$

より好ましくは一般式

$$1.4 - 0.4 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E,$$

とくに好ましくは一般式

$$1.5 - 0.5 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E,$$

該液状エチレン系ランダム共重合体は、

(A) 共役 π 電子を有する基を配位子としたジルコニウム化合物、および

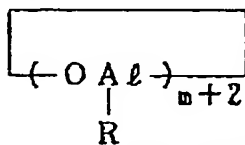
(B) アルミノオキサン

からなる触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンおよび必要に応じて非共役ポリエンを共重合せしめることにより調製することができる。

該液状エチレン系ランダム共重合体は本出願人の出願に係る特開昭61-221207号公報および特願昭60-259835号に提案した方法、具体的には、

[A] 周期律表のIV b族、V b族およびVI b族よりなる群から選ばれた遷移金属の化合物、および

[B] 一般式 (III) または一般式 (IV)



(式中、Rは炭化水素基を示し、mは好ましくは5以上の整数を示す)

で表わされるアルミノオキサン、

から形成される触媒の存在下に、エチレンおよび α -オレフィンを共重合させる方法において適宜条件を選択することにより製造することができる。

本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体を製造する方法としては以下の方法を具体的に例示することができる。

(1) 該液状エチレン系ランダム共重合体にジボラン又は9-BBN (9-borabicyclo [3.3.1] nonane) などのハイドロボランを添加し、ハイドロボレーション反応を行った後、過酸化水素で酸化する方法。

(2) 該液状エチレン系ランダム共重合体にギ酸又は酢酸などの有機酸と過酸化水素との混合物を添加し酸化する方法。

(3) 該液状エチレン系ランダム共重合体に過酢酸、m-クロロ過安息香酸などの有機過酸化物を添加しエポキシ化した後、加水分解する方法。

(2)の方法においては、ヒドロキシル化およびエステ

ル化が同時に進行しモノヒドロキシルモノエステル化した液状変性エチレン系ランダム共重合体が得られる。更に、エステル基はケン化によりヒドロキシル基に変えることも可能であり、この際ジヒドロキシル化した液状変性エチレン系ランダム共重合体が得られる。

さらに詳細には、(1)の方法において、該液状エチレン系ランダム共重合体の不飽和結合1モルに対しハイドロボランの添加量は1ないし10モル、好ましくは2ないし5モルであり、ハイドロボラン1モルに対し過酸化水素の添加量は1ないし10モル、好ましくは2ないし5モルの範囲である。また、ハイドロボレーションおよび酸化反応の温度は-20ないし60℃、好ましくは0ないし40℃であり、それに要する時間は0.5ないし20時間、好ましくは1ないし10時間である。さらに、ポリマー濃度としては5ないし200g/(), 好ましくは10ないし100g/()の範囲である。

(2)の方法において、該液状エチレン系ランダム共重合体の不飽和結合1モルに対し、有機酸の添加量は1ないし200モル、好ましくは5ないし100モルであり、過酸化水素の添加量は1ないし50モル、好ましくは2ないし20モルの範囲である。また反応の濃度は0ないし60℃、好ましくは10ないし50℃であり、それに要する時間は0.5ないし20時間、好ましくは1ないし10時間である。さらに、ポリマー濃度としては5ないし400g/(), 好ましくは10ないし300g/()の範囲である。

(3)の方法において、該液状エチレン系ランダム共重合体の不飽和結合1モルに対し有機過酸化物の添加量は1ないし10モル、好ましくは1ないし5モルの範囲にある。また反応の温度は0ないし100℃、好ましくは10ないし80℃であり、それに要する時間は0.1ないし10時間、好ましくは0.5ないし5時間の範囲である。さらに、ポリマー濃度としては5ないし400g/(), 好ましくは10ないし300g/()の範囲である。次に加水分解においてはアルカリ濃度として0.5ないし5N、好ましくは1ないし4Nの水溶液を上記ポリマー1gに対し10ないし100ml、好ましくは5ないし50ml添加する。また、反応の温度は20ないし100℃、好ましくは40ないし80℃であり、それに要する時間は1ないし20時間、好ましくは2ないし10時間である。

本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体を製造する際に用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル溶媒を挙げることができる。

本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体は潤滑油用配合剤として利用することができる。潤滑油用配合剤としては、鉱油潤滑油基油、オレフィン系重合体または共重合体油などのオレフィン系合成潤滑油、シリコン系合成潤滑油、エステル系合成潤滑油等の合成潤滑油のいずれにも利用することができる。該液

状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の配合割合は上記潤滑油基油100重量部に対して通常0.5ないし300重量部、好ましくは0.8ないし200重量部、とくに好ましくは1ないし150重量部の範囲である。該潤滑油には、該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の他に、潤滑油に配合されることが知られている種々の添加剤を配合することができる。該潤滑油用添加剤として具体的には鉱油（ニュートラオイル）、低分子量 α -オレフィン重合体、シリコン系合成潤滑油、エステル系合成潤滑油、酸化安定剤、極圧剤、さびどめ添加剤、消泡剤、摩耗防止剤などを配合することができる。これらの成分の配合割合は適宜の範囲である。

該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体が配合された潤滑油は、ギヤ油、エンジン油、グリース、金属加工油、離形剤などの用途に利用される。

本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体は塗料用配合剤として用いることができる。本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体が配合される塗料として具体的には、塗膜形成用樹脂成分としてアルキッド樹脂またはその変性物、不飽和ポリエステルまたはその変性物、フェノール樹脂、エポキシ樹脂またはその変性物、尿素樹脂、メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリウレタン樹脂、乾性油などの縮合系塗料用樹脂；アクリル系樹脂、ゴム系塗料用樹脂などの重合系塗料用樹脂などを含む塗料を例示することができる。該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の配合割合は塗料中の塗膜形成要素成分100重量部に対して通常0.01ないし20重量部、好ましくは0.1ないし10重量部の範囲である。本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体が配合された塗料には、その他に従来から知られている種々の添加剤、たとえば顔料、溶剤（溶剤型塗料の場合）、分散媒（エマルジョン型塗料の場合）、レベリング剤、耐候安定剤などの適宜量が配合される。

本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体は前記潤滑油用配合剤および前記塗料配合剤の他に、種々の用途、たとえば潤滑油への固形添加剤の分散剤、ゴム又は樹脂の加工助剤、繊維加工助剤、ゴム又は樹脂の改質剤、可塑剤、インキの添加剤、金属イオン補足剤、イオン交換剤、農薬展着剤、塗料の可塑性付与剤、塗料用プライマー改質剤、接着剤の改質剤などの用途に利用することができる。

（実施例）

次に本発明を実施例によつて具体的に説明する。

なお、本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体およびその原料の液状エチレン系ランダム共重合体の組成および物性値の測定方法ならびにその評価法は以下に示した。

（1） ^{13}C -NMRの測定によりエチレン、 α -オレフィン、ヒドロキシル基およびエステル基の含量を求めた。

通常、測定条件は後記のB値測定条件と同一である。

（2）数平均分子量の測定方法

ベーパープレッシャーオスモメーター（VPO）を用い、分子量既知の標準サンプルとしてベンジルおよびスクアランを使用し、トルエン溶媒、80℃の条件にて常法により、数平均分子量（ \bar{M}_n ）を測定した。

（3）分子量分布（ \bar{M}_w/\bar{M}_n ）の測定は武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー」に準じて次の如く行う。

① 分子量既知の標準ポリスチレン（東洋ソーダ（株）製、単分散ポリスチレン）を使用して分子量MとそのGPC（Gel Permeation Chromatograph）カウントを測定し、分子量Mと V_e （Elution Volum）の相関図校正曲線を作製する。この時の濃度は0.02wt%とする。

② GPC測定法により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記（1）によりポリスチレンの換算の数平均分子量（ \bar{M}_n ）、重量平均分子量（ \bar{M}_w ）を算出し、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

〔サンプル調製〕

（イ） 試料を0.1wt%になるようにトルエン溶媒とともに三角フラスコに採取する。

（ロ） 三角フラスコを70℃において1時間加熱したのちステンレス製フィルター（孔径0.5 μ ）で濾過し、その濾液をGPCにかける。

（GPC条件）

次の条件で実施した。

（イ） 装置：Waters社製（150C—ALC/GPC）

（ロ） カラム：東洋ソーダ製（G4000H、G3000H、G2000H）

（ハ） 濃度：70℃

（ニ） 流速：1.5ml/min

（4） B値

該液状低分子量エチレン系共重合体のB値は以下のごとく定義される。

$$B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \quad (1)$$

〔式中、 P_E は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 P_O は α -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 P_{OE} は全dyad連鎖の α -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す〕

B値は共重合体中における各モノマー成分の分布状態を指標であり、G. J. Ray（Macromolecules、10、773（1977））、J. C. Randall（Macromolecules、15、353（1982））、J. Polymer Science, Polymer Physics, Ed., 1、275（1973））、K. Kimura（Polymer、25、441（1984））らの報告に基づいて、上記定義の P_E 、 P_O および P_{OE}

ρ_E を求めることによつて算出される。上記B値が大きい程、ブロック的な連鎖が少なく、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一様であることを示している。

なお、B値は、10mm ϕ の試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロボタジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMRのスペクトルを、通常、測定温度120 $^{\circ}\text{C}$ 、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、パルス幅7 μsec 、積算回数2000~5000回の測定条件下で測定し、このスペクトルから P_E 、 P_O 、 P_{OE} を求めることにより算出される。

参考例1

液状変性エチレン系ランダム共重合体の製造

〔アルミノオキシサンの調製〕

充分に窒素置換した400mlのフラスコに $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 37gとトルエン125mlを装入し、0 $^{\circ}\text{C}$ に冷却後、トルエン125mlで希釈したトリメチルアルミニウム500mmolを滴下した。次に、40 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、その温度で10時間反応を続けた。反応後、濾過により個液分離を行い、更に濾液によりトルエンを除去することによつて白色固体のアルミノオキサン13gを得た。ペンゼン中での凝固点降下により求めた分子量は930であり、触媒成分〔B〕中に示した m 値は14であつた。重合にはトルエンに再溶解して用いた。

〔重合〕

4 () の連続重合反応器を用いて、精製トルエン4 () /hr、アルミノオキシサンをアルミニウム原子換算で20ミリグラム原子/hr、トルエンに溶解しビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドをジルコニウム原子換算で0.16ミリグラム原子/hrの割合で連続的に供給し、重合器内において同時にエチレン200 () /hr、プロピレン500 () /hrの割合で連続的に供給し、重合温度40 $^{\circ}\text{C}$ 、常圧、滞留0.5時間、ポリマー濃度が26g/() となる条件下に重合を行なつた。生成したポリマー溶液に水を加え脱灰を行なつた後、トルエンを除去し120 $^{\circ}\text{C}$ で12時間減圧することによりエチレン含量45モル%、プロピレン含量55モル%、数平均分子量700、 $[\eta]$ 0.05dl/g、() w/() n1.80、沃素価35、B値1.25の液状エチレン系ランダム共重合体を得られた。該共重合体を実施例1の変性に用いた。

参考例2

参考例1においてエチレンの供給量を100 () /hrに変更し、ポリマー濃度が22g/() となる条件下に重合を行つた以外は参考例1と同様に行い、エチレン含量41モル%、プロピレン含量59モル%、数平均分子量620、 $[\eta]$ 0.04dl/g、() w/() n1.78、沃素価41、B値1.24の液状エチレン系ランダム共重合体を得られた。該共重合体を実施例2の変性に用いた。

参考例3

参考例1においてエチレンの供給量を100 () /hr、プロピ

レンの代わりに1-ブテンを用いその供給量を400 () /hr、重合温度を22 $^{\circ}\text{C}$ に変更しポリマー濃度が25g/() となる条件下に重合を行つた以外は参考例1と同様に行い、エチレン含量58モル%、1-ブテン含量42モル%、数平均分子量1500、 $[\eta]$ 0.09dl/g、() w/() n1.89、沃素価17、B値1.28) の液状エチレン系ランダム共重合体を得られた。

該共重合体を実施例3の変性に用いた。

実施例1

充分に窒素置換した400mlのガラス製フラスコに、0.5Mの9-BBN (9-borabicyclo [3.3.1] nonane) のTHF溶液42mlを入れ10 $^{\circ}\text{C}$ に冷却した。10 $^{\circ}\text{C}$ に保持しながらTHF107mlで希釈した液状エチレン系ランダム共重合体(参考例1) 5.0gを5分間で滴下した。滴下終了後、23 $^{\circ}\text{C}$ で5時間攪拌を続けた。その後、0 $^{\circ}\text{C}$ に冷却し、3NのNaOH水溶液を加え、更に35wt%の過酸化水素水7.1gを15分間で滴下した。その際、反応系内に温度は0 $^{\circ}\text{C}$ から22 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇した。引き続き30 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、その温度で2時間反応を続けた。反応終了後、15 $^{\circ}\text{C}$ まで降温し、飽和 K_2CO_3 水溶液50mlを加えた。その後、ヘキサンによりポリマーを抽出し、更にヘキサンを除去、乾燥することにより、エチレン含量45モル%、プロピレン含量55モル%、数平均分子量720、() w/() n1.84、ヒドロキシル基0.13モル/100g共重合体、 $[\eta]$ 0.05dl/gの無色透明な液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体5.0gが得られた。尚、該共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルには α 、 β 、 β' に基づくピークは検出されなかつた。

実施例2

充分に窒素置換した300mlのガラス製フラスコに、THF21mlと液状エチレン系ランダム共重合体(参考例2) 16.2gを装入し、室温下で更にギ酸37.3g、引き続き35wt%の過酸化水素水7.9gを加えた。その後、40 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し、その温度で8時間激しく攪拌を続けた。次に0 $^{\circ}\text{C}$ まで降温し、10wt%の Na_2SO_3 水溶液205mlを15分間で滴下した。その際系内温度は0 $^{\circ}\text{C}$ から20 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇した。更に室温下で30分間攪拌した後、ヘキサンによりポリマーを抽出し乾燥することにより、エチレン含量41モル%、プロピレン含量59モル%、数平均分子量670、() w/() n1.76、ヒドロキシル基0.15モル/100g共重合体、ギ酸エステル基0.15モル/100g共重合体、 $[\eta]$ 0.05dl/gの無色透明な液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体17.1gが得られた。尚、該共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルには α 、 β 、 β' に基づくピークは検出されなかつた。

実施例3

充分に窒素置換した100mlのガラス製フラスコに、THF7mlと液状エチレン系ランダム共重合体(参考例3) 5.4gを装入し、室温下で更にギ酸12.4g、引き続き35wt%の過酸化水素水2.6gを加えた。その後、40 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し、その温度で8時間激しく攪拌を続けた。次に室温まで降温し、10wt%の Na_2SO_3 水溶液68mlを5分間で滴下した。そ

の際の操作は実施例2と同様に行い、エチレン含量58モル%、1-ブテン含量42モル%、数平均分子量1600、()w/()n1.93、ヒドロキシル基0.056モル/100g共重合体、ギ酸エステル基0.056モル/100g共重合体、 $[\eta]$ 0.10dl/gの無色透明な液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体5.5gが得られた。尚、該共重合体の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルには $\alpha\beta$ 、 $\beta\gamma$ に基づくピークは検出されなかった。

評価例1

下記の方法によつて、本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の潤滑油用配合例としての性能を評価した。

(1) 試料の調製

300mlビーカーにポリ α -オレフィンオリゴマーA (Mobil Chemical社製Mobil SHF-1001) 65重量部とポリ α -オレフィンオリゴマーB (Chevron Chemical社製Syn fluid6cst PAO) 35重量部を採り、ガラス棒を用いてよく混合した後、市販ギヤ油パッケージ型添加剤 (Texaco社製、TC9535; S24.1%, P1.8%) 1重量部およびそれぞれ実施例1および3によつて得られたヒドロキシル化変性共重合体2重量部を加えて更にかきまぜ、2つの評価用潤滑油試料(I)を調製した。また、同様の方法で、ヒドロキシル化変性共重合体を加えずに調製して、比較評価用潤滑油試料(II)を得た。

(2) 評価方法

(i) 相溶性

直径40mmのガラス製容器に試料100mlを採取し、一夜静置後、分光光度計を用い、波長660nmの光の吸光度(セル:硝子50mm、対称:ヘキサン)を測定し、透明性を調べた。

<評価>

吸光度	0.05以下	0.05~0.15	0.15~0.25	0.25~0.35	0.35以上
評価	5	4	3	2	1

(ii) 加熱安定性

相溶性試験後の試料の入ったままのガラス製容器を80℃の恒温槽に1カ月間入れた後、取り出して室温下に一夜放冷し、上記(i)と同様の方法で透明性を評価した。

顔料沈降率(%) =

ここで、 l_0 :顔料の充填高さ(40mm)

1:1カ月静置により顔料が沈降して出来た上部清澄層の高さ(mm)

(ii) タレ性

評価用塗料100重量部に対し変性ポリアミン系硬化剤(三井石油化学工業(株)社製、エポミックQ-636) 2

(iii) 抗乳化性

JIS K 2520の方法に従つて乳化層の消滅時間を調べた。

<評価>

乳化層消滅時間(分)	10以下	10~30	30~60	60~480	480以上
評価	5	4	3	2	1

(3) 評価結果

第 1 表

評価項目	潤滑油試料(I)		潤滑油試料(II)
	実施例1	実施例3	
相溶性	4	5	2
加熱安定性	4	4	1
抗乳化性	5	5	5

評価例2

下記の方法によつて、本発明の液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の塗料用配合剤としての性能を評価した。

(1) 試料の調製

エポキシ樹脂A (三井石油化学工業(株)社製、エポミックR-140) 85重量部、エポキシ樹脂(同、エポミックR-094) 15重量部および実施例2によつて得られたヒドロキシル化変性共重合体3重量部をよく混合したのち、これに珪石粉(竜森工業社製クリスタライトA-1) 35重量部を加えて更によくかきまぜ、評価用エポキシ塗料(I)を得た。また、同様の方法で、ヒドロキシル化変性共重合体の代わりに市販の植物油重合系沈降防止剤を用いて、比較評価用エポキシ塗料(II)を調製した。

(2) 評価方法

(i) 顔料沈降率

内径18mm、高さ45mmのキャップ付きガラス容器に高さ40mmになるように試料を入れ、1カ月静置後の顔料沈降率を下式によつて求めた。

$$\frac{l}{l_0} \times 100$$

8重量部を加えてよく混合し、ガラス板の塗布し、その直後に垂直固定して静置したまま硬化させ、タレ度合を観察しながらクレない最高塗布厚を求めた。

(3) 評価結果

評価項目	エポキシ塗料(I)	エポキシ塗料(II)
顔料沈降率 (%)	0	60
タレ性(最高塗布厚; μ)	110	75以下

[発明の効果]

本発明により新規な液状ヒドロキシ化変性エチレン系ランダム共重合体を得られる。

本発明の液状ヒドロキシ化変性エチレン系ランダム共重合体は潤滑油用配合剤および塗料用配合剤として優れた効果を示す。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶
C 1 0 M 143/06
143/08
// C 1 0 N 20:00
40:00
40:04
40:20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所